

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001253921 A**

(43) Date of publication of application: **18.09.01**

(51) Int. Cl. **C08F230/02**

**C08F 4/34**

**C08F220/28**

**C08F220/58**

**C08F290/06**

**C08L 43/02**

**H01M 6/16**

**H01M 10/40**

(21) Application number: **2000086293**

(22) Date of filing: **10.03.00**

(71) Applicant: **NIPPON CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **SAWADA HIDEO  
SUGIYA TADASHI**

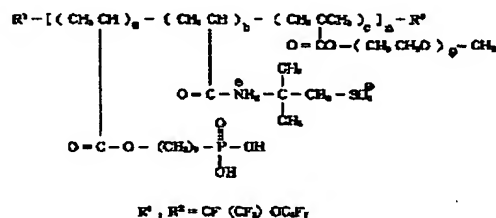
(54) **FLUOROALKYL GROUP-CONTAINING  
PHOSPHONIC ACID OLIGOMERS, METHOD OF  
PRODUCING THE SAME, AND POLYMER SOLID  
ELECTROLYTE**

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new fluoroalkyl group-containing phosphonic acid oligomer having excellent ionic conductivity.

SOLUTION: This fluoroalkyl group-containing phosphonic acid oligomer is represented by the structural formula.

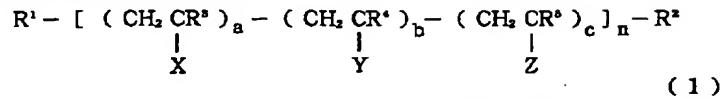
COPYRIGHT: (C)2001,JPO



$$R^1, R^2 = CF \text{ (CF}_3\text{), OC}_2\text{F}_5$$

## 【特許請求の範囲】

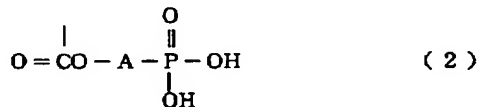
【請求項1】 下記一般式(1)で表されることを特徴とするフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は  $-(\text{CF}_2)_{m1}Y^1$  又は  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_{m2}-\text{OC}_3\text{F}_7$  を示す。{但し、 $Y^1$  は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す。 $m1$  は1~10の整数、 $m2$  は0~10の整数を示す。}

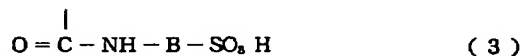
$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  は水素原子又はメチル基を示す。 $a$ ： $b$ ： $c$ のモル比は、0.1~99:0.1~99:0.1~99であり、 $n$  は1~1000の整数を示す。 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  は、下記一般式(2)

【化2】



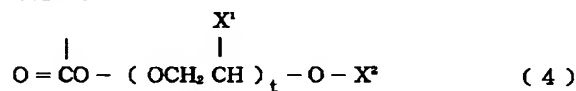
{式中、 $A$  はアルキレン基を示す。} で表されるホスホン酸基、下記一般式(3)

【化3】



{式中、 $B$  はアルキレン基を示す。} で表されるスルホン酸基、下記一般式(4)

【化4】



{式中、 $X^1$  は水素原子又はメチル基、 $X^2$  は炭素数1~6のアルキル基を示す。 $t$  は2~300の整数を示す。} で表されるエステル結合を有するアルキレンオキシド基から選ばれた基を示す。但し、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  はそれぞれが異なる基である。)

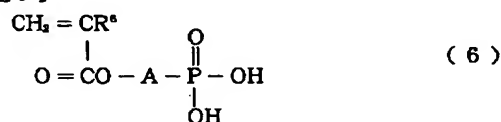
【請求項2】 下記一般式(5)

【化5】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は前記と同義。) で表される過酸化フルオロアルカノイル類と、下記一般式(6)

【化6】



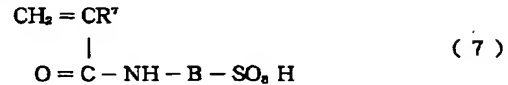
(式中、 $R^6$  は水素原子又はメチル基を示す。 $A$  は前記と同義。) で表される(メタ)アクリル基を有するホス

類。

【化1】

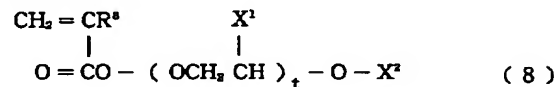
ホン酸化合物と、下記一般式(7)

【化7】



(式中、 $R^7$  は水素原子又はメチル基を示す。 $B$  は前記と同義。) で表される(メタ)アクリル基を有するスルホン酸化合物、及び下記一般式(8)

【化8】



(式中、 $R^8$  は水素原子又はメチル基を示す。 $X^1$ 、 $X^2$  及び $t$  は前記と同義。) で表される(メタ)アクリル基を有するエチレングリコール類とを反応させることを特徴とする請求項1記載のフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載のフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類を含有することを特徴とする高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類およびその製造方法、並びに優れたイオン伝導度を有する高分子固体電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フルオロアルキル基を含有する化合物は、耐光性、撥水撥油性、更には生理活性等の有用な性質を示す化合物として注目を集めている。従来よりペルフルオロオクタン酸等のフルオロアルキル基含有カルボン酸が、水溶液中において高い界面特性を示すことは、広く知られており、フッ素系界面活性剤として利用されている。

【0003】 しかしながら、公知のフッ素系界面活性剤は、親水性基及び撥水性基のみにより構成された化合物であるため、撥水撥油性等のフッ素原子に起因する優れた特性と、親水性とを種々の環境下において交互に発現させることが困難であった。

【0004】 界面活性剤の分野において、フッ素、特に長鎖のフルオロアルキル基が導入された界面活性剤は、従来の炭化水素系界面活性剤に比べて、フッ素に起因した優れた性能を有することがことが注目され、低分子量界面活性剤についてその報告は非常に多い。しかしなが

ら、フルオロアルキル基を導入した高分子量界面活性剤の知見はほとんどない。

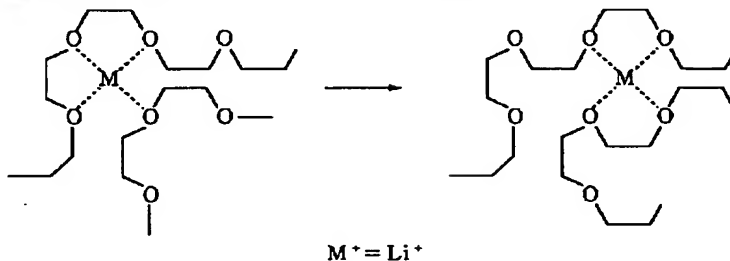
【0005】近年、イオン伝導度の高い高分子材料が注目され、固体状態でイオン伝導度の高い高分子材料は、高分子固体電解質と呼ばれ、次世代のリチウムイオン二次電池用電解質として、特に注目されている。

【0006】また、高性能電池として電解質に電解質溶液ではなくポリマーを利用したポリマー電池が注目を集めている。(芦田勝二「電子材料」No. 11、109

頁、1993年)例えば、下記の化学式における高分子固体電解質中のイオン移動に示すように、ポリマー電池中では、ポリエチレンオキシドに代表される高分子固体電解質のイオン伝導はリチウムイオンなど、カチオンのイオン伝導をエーテル酸素の非共有電子対が媒体とな行われる。(小野勝道「日本ゴム協会誌」9、61頁、1993年)

【0007】

【化9】



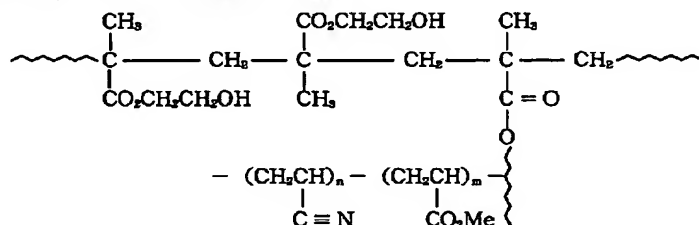
#### 高分子固体電解質中のイオン移動

【0008】このようなポリマー電池は、高エネルギー密度であるため電池を小さく薄くすることが可能である。(市野敏弘「高分子」45、868頁、1996年)また、下記の構造式における高分子ゲル電解質の構造に示すように、固体の高分子電解質より高いイオン伝導性を目的として高分子ゲル電解質の開発が最近積極的に展開されている。(小山昇、波戸崎修「現代化学」No. 10、34頁、1996年)しかし、液漏れや耐薬

品性、耐候性が低いなどの欠点が指摘されており、これらの問題点を解決することが急務となっている。したがって、これらの問題点を解決するためにもフッ素の機能が付与された新しい高分子ゲル電解質を開発することは重要な研究項目である。

【0009】

【化10】



#### 高分子ゲル電解質の構造

【0010】

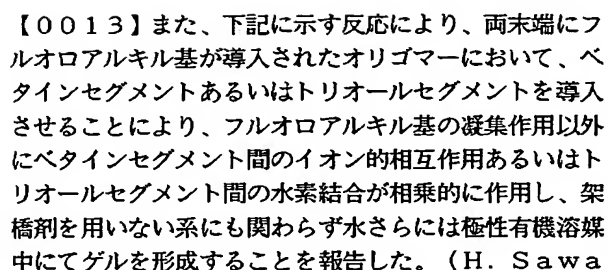
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、先にフルオロアルキル基の利点を生かしつつ、新規な機能性材料を種々提案してきた。例えば、抗菌性を有するフルオロアルキル基含有ホスホニウム塩オリゴマー類(特開平11-246577号公報、特開平11-246578号公報、特開平11-246579号公報)、界面活性剤として有用なフルオロアルキル基含有ホスホネートオリゴマー類(特開平11-246573号公報、特開平11-246574号公報)及びフルオロアルキル基含有ホスフィン酸オリゴマー類(特願平11-45901号、特願平11-45915号)を提案した。

【0011】また、これまで本発明者らは、フルオロア

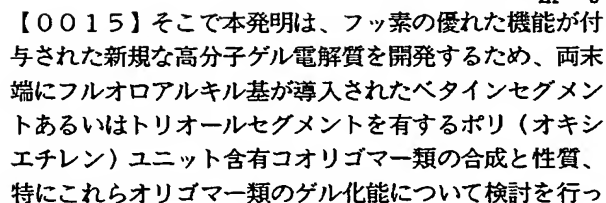
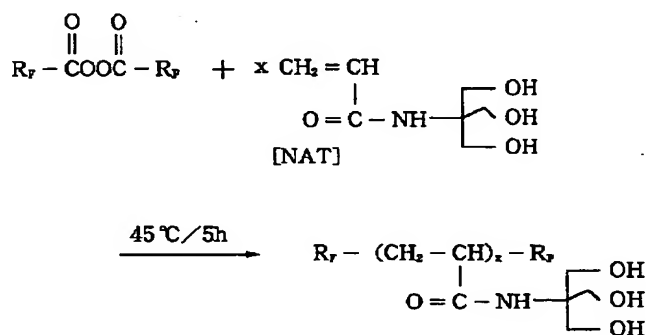
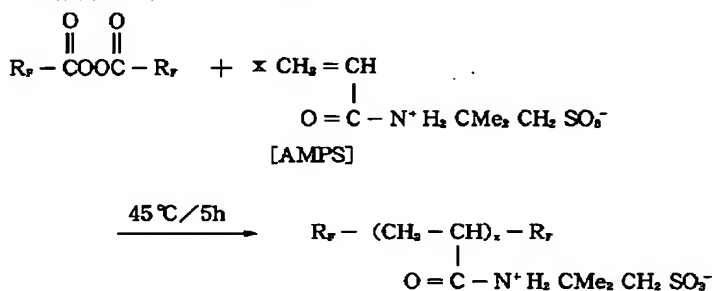
ルキル基が両末端に導入されたオリゴマー類の合成と性質に関する研究を積極的に行っている。(H. Sawada (沢田英夫), "Chem. Rev.", vol. 96, pp1779、1996年)特に最近、下記に示す反応により合成された両末端にフルオロアルキル基が導入されたポリ(オキシエチレン)ユニット含有コオリゴマー類のリチウムイオン存在下におけるキャストフィルムは、イオン伝導性を示すことを報告した。(H. Sawada (沢田英夫) et al., "J. Jpn. Oil Chem. Soc.", vol. 47, pp685、1998年)

【0012】

【化11】



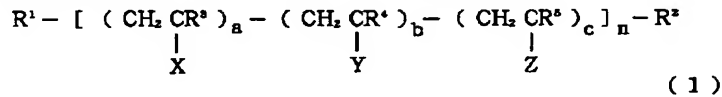
【化12】



【0016】更に、本発明者らは、フルオロアルキル基を有する新規な機能性材料について鋭意研究を重ねた結果、フルオロアルキル基を有するオリゴマー類にホスホン酸セグメントを導入することにより、高いイオン伝導

度を持ち、高分子固体電解質として有用なオリゴマー類となることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0017】即ち、本発明は、優れたイオン伝導性を有する新規なフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類及びその製造方法、並びにその用途として高分子固体電解質を提供することを目的とする。

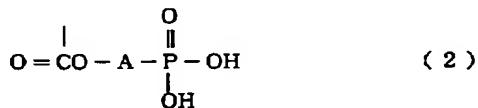


【0020】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は  $-(\text{CF}_2)_{m1}Y^1$  又は  $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_{m2}-\text{OC}_3\text{F}_7$  を示す。{但し、 $Y^1$  は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示す。 $m1$  は1~10の整数、 $m2$  は0~10の整数を示す。} $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  は水素原子又はメチル基を示す。 $a:b:c$  のモル比は、0.1~99:0.1~99:0.1~99であり、 $n$  は1~1000の整数を示す。

【0021】 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  は、下記一般式(2)

【0022】

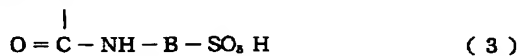
【化14】



{式中、 $A$  はアルキレン基を示す。} で表されるホスホン酸基、下記一般式(3)

【0023】

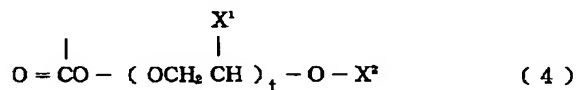
【化15】



{式中、 $B$  はアルキレン基を示す。} で表されるスルホン酸基、下記一般式(4)

【0024】

【化16】



【0025】{式中、 $X^1$  は水素原子又はメチル基、 $X^2$  は炭素数1~6のアルキル基を示す。 $t$  は2~300の整数を示す。} で表されるエステル結合を有するアルキレンオキシド基から選ばれた基を示す。但し、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  はそれぞれが異なる基である。) で表されることを構成上の特徴とする。

【0026】さらに、本発明が提供しようとする上記の一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類の製造方法は、下記一般式(5)

【0027】

【化17】

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明が提供しようとするフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類は、下記一般式(1)

【0019】

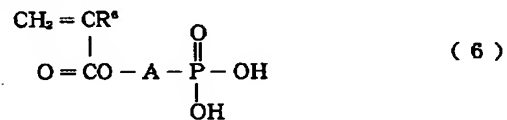
【化13】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は前記と同義。) で表される過酸化フルオロアルカノイル類と、下記一般式(6)

【0028】

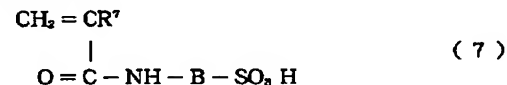
【化18】



(式中、 $R^a$  は水素原子又はメチル基を示す。 $A$  は前記と同義。) で表される(メタ)アクリル基を有するホスホン酸化合物と、下記一般式(7)

【0029】

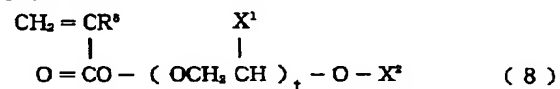
【化19】



(式中、 $R^7$  は水素原子又はメチル基を示す。 $B$  は前記と同義。) で表される(メタ)アクリル基を有するスルホン酸化合物、及び下記一般式(8)

【0030】

【化20】



(式中、 $R^8$  は水素原子又はメチル基を示す。 $X^1$ 、 $X^2$  及び $t$  は前記と同義。) で表される(メタ)アクリル基を有するエチレングリコール類とを反応させることを構成上の特徴とする。

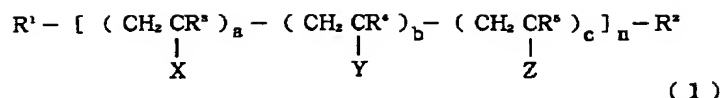
【0031】また、本発明が提供しようとする高分子固体電解質は、前記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類を含有することを構成上の特徴とするものである。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係るフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類は、下記一般式(1)で表されるものである。

【0033】

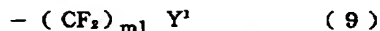
【化21】



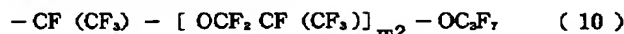
一般式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ は、下記一般式(9)

【0034】

【化22】



(式中、 $\text{Y}^1$ は水素原子、フッ素原子又は塩素原子を示



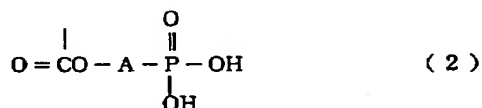
(式中、 $m2$ は0~10の整数を示す)で表されるフルオロアルキル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ は同一であっても異なる基であってもよい。

【0036】前記一般式(1)中の $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$

は、水素原子又はメチル基を示す。 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ は、下記一般式(2)で表されるホスホン酸基、一般式(3)で表されるスルホン酸基及び一般式(4)で表されるエステル結合を有するアルキレンオキシド基から選ばれる基を示す。但し、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ はそれぞれ異なる基である。

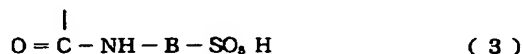
【0037】

【化24】



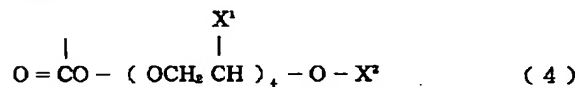
【0038】

【化25】



【0039】

【化26】



【0040】前記一般式(2)で表されるホスホン酸基は、式中のAは直鎖状または分岐状のアルキレン基を示し、具体的には炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基が好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、エチルエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、デシレン基等が挙げられる。

【0041】前記一般式(3)で表されるスルホン酸基は、式中のBは炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルブチレン基、3-メチルブチレン基等が挙げられる。

【0042】前記一般式(4)で表されるエステル結合を有するアルキレンオキシド基の式中の $\text{X}^1$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{X}^2$ は炭素数1~6の低級アルキ

ルを示す。 $m1$ は1~10の整数を示す)で表されるフルオロアルキル基、又は、下記一般式(10)

【0035】

【化23】

す。低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。 $t$ は2~300の整数を示し、好ましくは2~10である。

【0043】前記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類の式中、 $a:b:c$ のモル比は、通常0.1~99:0.1~99:0.1~99、好ましくは1~50:1~50:1~50である。 $n$ は1~1000、好ましくは1~50、特に好ましくは1~20の整数である。

【0044】また、前記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類において、 $R^1$ 及び $R^2$ で示されるフルオロアルキル基がオリゴマー類の片末端のみに導入されたオリゴマー類を任意の割合で含んでいてもよい。

【0045】次いで、本発明に係る一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、反応原料として、下記一般式(5)

【0046】

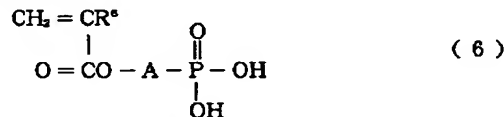
【化27】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前記と同義。)で表される過酸化フルオロアルカノイル類と、下記一般式(6)

【0047】

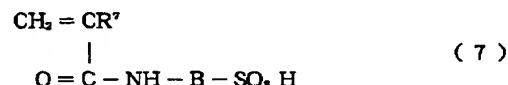
【化28】



(式中、 $R^6$ は水素原子又はメチル基を示す。Aは前記と同義。)で表される(メタ)アクリル基を有するホスホン酸化合物と、下記一般式(7)

【0048】

【化29】

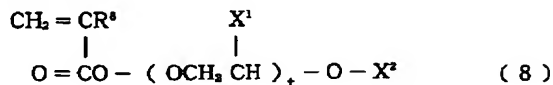


(式中、 $R^7$ は水素原子又はメチル基を示す。Bは前記

と同義。)で表される(メタ)アクリル基を有するスルホン酸化合物及び下記一般式(8)

【0049】

【化30】



(式中、R<sup>8</sup>は水素原子又はメチル基を示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びtは前記と同義。)で表される(メタ)アクリル基を有するエチレングリコール類とを反応させることを特徴とするものである。

【0050】反応原料となる上記一般式(5)で表される過酸化フルオロアルカノイル類の具体的な化合物例としては、過酸化ジベルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル、過酸化ジベルフルオロ-2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサノナノイル、過酸化ジベルフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカノイル、過酸化ジベルフルオロブチリル、過酸化ジベルフルオロヘプタノイル、過酸化ジベルフルオロオクタノイル等を例示することができる。

【0051】かかる過酸化フルオロアルカノイル類の製造方法としては、広く公知の方法を用いることができ、一例を示せば、フルオロアルキル基含有ハロゲン化アシルに、含フッ素芳香族溶媒又は代替フロンのような含フッ素脂肪族溶媒の存在下、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムなどのアルカリの存在下で過酸化水素を反応させる方法等により容易に目的とする過酸化フルオロアルカノイル類を得ることができる。

【0052】一般式(6)で表される(メタ)アクリル基を有するスルホン酸化合物において、式中、Aは炭素数1~10のアルキレン基であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、2-メチルブチレン基、3-メチルブチレン基等が挙げられる。

【0053】かかる一般式(6)で表される(メタ)アクリル基を有するスルホン酸化合物の具体的な化合物としては、アクロイルオキシメチルホスホン酸、メタクリロイルオキシメチルホスホン酸、2-アクロイルオキシエチルホスホン酸、2-メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、3-アクロイルオキシプロピルホスホン酸、3-メタクリロイルオキシプロピルホスホン酸、4-アクロイルオキシブチルホスホン酸、4-メタクリロイルオキシブチルホスホン酸、5-アクロイルオキシペンチルホスホン酸、5-メタクリロイルオキシペンチルホスホン酸、6-アクロイルオキシヘキシルホスホン酸、6-メタクリロイルオキシヘキシルホスホン酸、7-アクロイルオキシヘプチルホスホン酸、7-メタクリロイルオキシヘプチルホスホン酸、8-アクロイルオキシオクチルホスホン酸、8-メタクリロイルオキシオクチルホ

スホン酸、9-アクロイルオキシノニルホスホン酸、9-メタクリロイルオキシノニルホスホン酸、10-アクロイルオキシデシルホスホン酸、10-メタクリロイルオキシデシルホスホン酸等を例示することができる。

【0054】上記した(メタ)アクリル基を有するスルホン酸化合物の製造方法は、特に限定はなく広く公知の方法を用いることが出来、その一例を示せば、先に、本出願人らが提案した、次亜リン酸または次亜リン酸塩と不飽和アルコールとをアルコール溶媒中でラジカル開始剤の存在下で反応させて、ヒドロキシアルキルホスフィン酸を得、次いで、得られたヒドロキシアルキルホスフィン酸を酸化して、ヒドロキシアルキルホスホン酸を得た後、該ヒドロキシアルキルホスホン酸と(メタ)アクリル酸ハロゲン化物とを反応させることにより容易に得ることが出来る(特願平10-187017号)。

【0055】反応原料である前記一般式(7)で表される(メタ)アクリル基を有する有するスルホン酸化合物の式中、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基である。Bは、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルブチレン基、3-メチルブチレン基等が挙げられ、本発明において、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)が好ましく用いられる。

【0056】もう一つの反応原料で前記一般式(8)で表される(メタ)アクリル基を有するエチレングリコール類の式中、R<sup>8</sup>及びX<sup>1</sup>は、水素原子又はメチル基を示し、X<sup>2</sup>は、炭素数1~6の低級アルキルを示す。低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。tは、2~300、好ましくは2~10の整数である。一般式

(8)で表される具体的な化合物としては、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。これらの化合物は工業的に市販されているものを用いることが出来、その一例を示せば、共栄社化学株式会社；ライトエステルシリーズとして市販されている。

【0057】次いで、本発明に係る一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有スルホン酸オリゴマー類の製造方法における反応条件について説明する。前記一般式(5)で表される過酸化フルオロアルカノイル類と、前記一般式(6)で表される(メタ)アクリル基を有するスルホン酸化合物、前記一般式(7)で表される(メタ)アクリル基を有するスルホン酸及び前記一般式(8)で表される(メタ)アクリル基を有するエチレン



グリコール類とのモル比は、それぞれ、通常、1:1~10:1~10:1~10の範囲であり、好ましくは1:1~6:1~6:1~6の範囲である。

【0058】反応は常圧で行うことが可能である。反応温度は、通常100℃以下であり、好ましくは10~50℃である。反応温度が低すぎると、反応に長時間要する傾向があり、一方、100℃より大きくなると反応系内の圧力が高くなって、反応操作が困難になる傾向があるので好ましくない。反応時間は、通常、20時間以内、好ましくは2~5時間である。

【0059】この反応は、無溶媒下で行うこともできるが、過酸化フルオロアルカノイル類との反応をより円滑に行うため、溶媒下で反応を行うことが望ましい。反応溶媒としては、ハロゲン化脂肪族系の溶媒が特に好ましく用いられ、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、2-クロロ-1, 2-ジブromo-1, 1, 2-トリフルオロエタン、1, 2-ジブromoヘキサフルオロプロパン、1, 2-ジブromotetraフルオロエタン、フルオロトリクロロメタン、ヘptaフルオロ-2, 3, 3-トリクロロブタン、1, 1, 1, 3-テトラクロロテトラフルオロプロパン、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロプロパン、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン等の1種又は2種以上で用いることができる。この中、特に1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとの混合溶媒が好ましく用いられる。

【0060】過酸化フルオロアルカノイル類のこれら溶媒中の濃度は、0.5~30重量%の範囲とすることが好ましい。

【0061】かくして、目的とするフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類が容易に得られるが、本発明では所望により、透析、再結晶、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の常法の精製手段により精製することができる。

【0062】本発明のフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類は、優れたイオン伝導性を有することから、高分子固体電解質として有用であり、リチウムイオンポリマー電池の電解質、可塑剤として用いることができる。

【0063】次いで、本発明の高分子固体電解質について説明する。本発明の非水系電解液は、非プロトン性溶媒に前記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類を電解質として含有させゲル化したものである。

【0064】用いることが出来る非プロトン性溶媒としては、特に制限されないが、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキ

シド、1, 3-ジオキサラン、スルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルアセテート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、ジエチルエーテル、1, 3-アプロパンスルトン等のエーテル化合物やエステル化合物が挙げられ、これらは1種又は2種以上で用いられる。

【0065】非プロトン性溶媒に対する前記一般式(1)で表されるフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類の添加量は、通常0.1~80wt%、好ましくは1~50wt%である。

【0066】更に、本発明の非水系電解液には、他の電解質と併用することが出来る。他の電解質としては、非プロトン性溶媒に溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム及び4フェニルホウ酸リチウム等が挙げられ、これらのリチウム塩は、1種又は2種以上で用いられる。これらのリチウム塩の好ましい添加量は、上記溶媒1Kgに対して0.1~3モル、好ましくは0.5~2モルである。

【0067】本発明の高分子固体電解質は、リチウムイオンポリマー電池の電解質や可塑剤として用いることが出来る。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0069】実施例1

コンデンサー、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた200ml四つ口フラスコに、3-アクリロイルオキシプロピルホスホン酸4.02g(21mmol)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)4.30g(21mmol)、メトキシノニルエチレングリコールメタクリレート2.05g(4.15mmol)を、AK-225(商品名、旭硝子株式会社製、 $\text{Cl}_2\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ と $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ の1:1混合溶液、以下同じ)100gに溶解させ、過酸化ジベルフルオロ-2-メチル-3-オキサヘキサノイル2.61g(4.1mmol)を室温下、窒素気流中で、すばやく滴下した。45℃に加熱し、5時間攪拌させた。反応後、減圧下にて溶媒を留去させ、得られた粗生成物を十分に洗浄を行った。その後、残留物を真空

乾燥させることにより、コオリゴマー5.11g (収率41%)を得た。FT-IR、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにより、生成物の確認を行った。

【0070】また、 $^1\text{H}$ -NMRから求めたモル重合比(ホスホン酸：スルホン酸：エチレングリコール類)は、30:15:15であった。

【0071】<FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )> 3428 (OH, NH)、1641 (C=O)、1320 (CF<sub>3</sub>)、1232 (CF<sub>2</sub>)、1041 (-O-) < $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , D<sub>2</sub>O+NaOD)> 0.72~0.90 (CH<sub>2</sub>)、1.05~1.40 (CH<sub>2</sub>)、2.02 (CH)、3.30~3.41 (CH<sub>2</sub>)、4.70~4.88 (CH<sub>2</sub>) < $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\delta$ , D<sub>2</sub>O+NaOD, ext. CF<sub>3</sub>COOH)> -5.60~-8.12 (16F)、-47.20 (6F)

【0072】分析結果より、得られた生成物は下記一般式(1a)で表される表1中の試料Aの構造を有するフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類であることを確認した。

#### 【0073】実施例2

3-アクロイルオキシプロピルホスホン酸2.13g (11mmol)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)0.43g (2.1mmol)、メトキシニルエチレングリコールメタクリレート5.46g (11mmol)、過酸化ジベルフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカノイル2.78g (2.1mmol)を用いる以外は実施例1と同様に合成することにより、コオリゴマー5.52g (収率52%)を得た。FT-IR、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにより、生成物の確認を行った。

【0074】また、 $^1\text{H}$ -NMRから求めたモル重合比(ホスホン酸：スルホン酸：エチレングリコール類)は、26:44:30であった。

【0075】<FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )> 3448 (OH, NH)、1729 (C=O)、1243 (CF<sub>3</sub>)、1110 (CF<sub>2</sub>)、1035 (-O-) < $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , D<sub>2</sub>O+NaOD)> 0.69~0.91 (CH<sub>3</sub>)、1.07~1.38 (CH<sub>2</sub>)、2.00 (CH)、3.26~3.37 (CH<sub>2</sub>)、

4.61~4.71 (CH<sub>2</sub>)

< $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\delta$ , D<sub>2</sub>O+NaOD, ext. CF<sub>3</sub>COOH)> -5.88~-8.23 (36F)、-47.48 (6F)、-56.25 (4F)

【0076】分析結果より、得られた生成物は下記一般式(1a)で表される表1中の試料Bの構造を有するフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類であることを確認した。

#### 【0077】実施例3

3-アクロイルオキシプロピルホスホン酸2.13g (11mmol)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)2.25g (11mmol)、メトキシニルエチレングリコールメタクリレート1.04g (2.1mmol)、過酸化ジベルフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカノイル2.78g (2.1mmol)を用いる以外は実施例1と同様に合成することにより、コオリゴマー4.25g (収率53%)を得た。FT-IR、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{19}\text{F}$ -NMRにより、生成物の確認を行った。

【0078】また、 $^1\text{H}$ -NMRから求めたモル重合比(ホスホン酸：スルホン酸：エチレングリコール類)は、25:16:59であった。

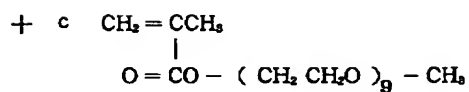
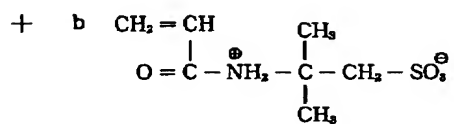
【0079】<FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )> 3457 (OH, NH)、1641 (C=O)、1234 (CF<sub>3</sub>)、1120 (CF<sub>2</sub>)、1037 (-O-) < $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ , D<sub>2</sub>O+NaOD)> 1.05 (CH<sub>3</sub>)、1.21~1.56 (CH<sub>2</sub>)、1.86 (CH)、3.00~3.43 (CH<sub>2</sub>)、4.64~4.67 (CH<sub>2</sub>) < $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\delta$ , D<sub>2</sub>O+NaOD, ext. CF<sub>3</sub>COOH)> -6.65~-8.18 (36F)、-47.46 (6F)、-56.31 (4F)

【0080】また、分析結果より、得られた生成物は下記一般式(1a)で表される表1中の試料Cの構造を有するフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類であることを確認した。

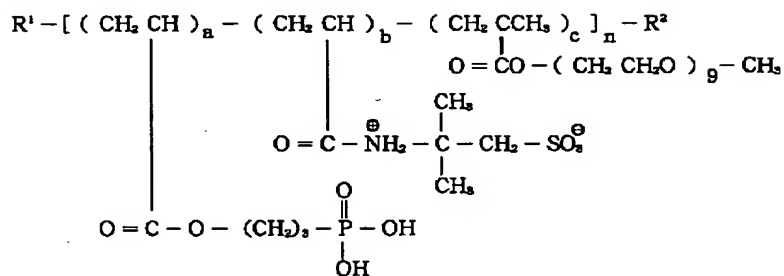
【0081】上記の生成物の合成反応を下記に示す。

【0082】

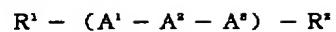
【化31】



45℃, 5時間  
————→  
N<sub>2</sub> 中



【化3 2】



( 1a )

【0084】

【表 1】

表 1

	試料	一般式 ( 1a )	
		R <sup>1</sup> 及び R <sup>2</sup> の種類	A <sup>1</sup> 、A <sup>2</sup> 及び A <sup>3</sup> の種類 (構造式 (11)、(12) 及び (13) のセグメントを有している)
実施例 1	A	CF(CF <sub>3</sub> )OC <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--} \\   \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \text{O=C--O--(CH}_2\text{)}_6\text{--P--OH} \\   \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{一般式 ( 11 )}$
実施例 2	B	CF(CF <sub>3</sub> )[OCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CH--} \\   \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \text{O=C--NH--C--CH}_2\text{--SO}_3\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{一般式 ( 12 )}$
実施例 3	C	CF(CF <sub>3</sub> )[OCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> F <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--CCH}_3\text{--} \\   \\ \text{O=C--O--(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_6\text{--CH}_3 \end{array} \quad \text{一般式 ( 13 )}$

【0085】＜溶解特性の評価＞1. 実施例1～3で得られた試料A～Cのフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類について、各種溶剤に対する溶解性を試験した。その結果を表2に示した。表中の記号は下記のことを示す。

○；非常によく溶ける、△；あまりよく溶けない、×；全く溶けない、

G；ゲル化

【0086】

【表2】

表 2

	試 料		
	A	B	C
H <sub>2</sub> O	G	G	G
MeOH	G	G	G
EtOH	G	G	G
THF	G	G	G
DMSO	G	G	G
CHCl <sub>3</sub>	G	G	G
DE	G	G	G
AK-225	×	×	×
Ph-H	×	×	×
Ph-Me	×	×	×
AcOEt	×	×	×

【0087】(注)表中の略号は下記のとおりである。  
 AK-255;  $\text{Cl}_2\text{CHCF}_2\text{CF}_3$  と  $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$  の1:1混合溶液、  
 THF; テトラヒドロフラン、  
 DMSO; ジメチルスルホキシド、  
 DE; ジクロロエタン

【0088】2. 実施例1~3で得られた試料A~Cのフルオロアルキル基含有ホスホン酸オリゴマー類について、30℃での最小ゲル化濃度 ( $C_{min}$ ) を測定した。その結果を表3に示した。

【0089】

【表3】

表 3

	試料	$\text{H}_2\text{O}$ $C_{min}$ (g/L)	DMSO $C_{min}$ (g/L)
実施例 1	A	—	8.4
実施例 2	B	33	34
実施例 3	C	6.5	6.5

【0090】<電気特性の評価>実施例3で得られた試料Cについて、イオン伝導度を測定した。その結果を表4に示した。

【0091】なお、イオン伝導度の測定は、次のように行った。オリゴマーをゲル化する量のDMSOに、表6に示す割合でLi塩を加え、さらにオリゴマー0.18gを加えて測定用ゲルを作製した。測定用ゲルをバイレ

ックスガラスセルに入れ、真鍮で作成した上部電極と下部電極ではさみこみ導電率を測定した。また、マイクロヘッドを用いてゲルの厚さを測定し、これらによりイオン伝導度を算出した。

【0092】

【表4】

表 4

	試料	オリゴマー1gに対する Li塩の添加量 (mmol/g (オリゴマー))	1.5Vにおける イオン伝導度 $\delta$ (S/cm)
実施例 3	C	0	$1.02 \times 10^{-4}$
		2.7	$2.57 \times 10^{-3}$
		6.5	$5.45 \times 10^{-3}$

【0093】(注) Li塩は  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、溶媒はDMSOを用いた。

【0094】

【発明の効果】上記したとおり、本発明のフルオロアル

キル基含有ホスホン酸オリゴマー類は、新規な化合物であり、優れたイオン伝導度を有することから、リチウムイオンポリマー電池の電解質や可塑剤として利用することが出来る。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C08L 43/02

H01M 6/16

10/40

識別記号

FI

C08L 43/02

H01M 6/16

10/40

キーワード(参考)

5H029

A

B

Fターム(参考) 4J002 BG071 BG081 BG131 GQ00  
GQ02  
4J015 BA06  
4J027 AC03 BA02 BA07 BA14 CA23  
CB04 CD00  
4J100 AL08P AL08R AM21Q BA05R  
BA08R BA56Q BA64P CA05  
FA03 FA04 JA43 JA45  
5H024 FF23 HH00  
5H029 AM16 DJ09 EJ12 HJ02